

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

04295364 **Image available**

POLYESTER COMPOSITION, PRODUCTION THEREOF, AND POLYESTER FILM

PUB. NO.: 05-287064 [JP 5287064 A]

PUBLISHED: November 02, 1993 (19931102)

INVENTOR(s): KOJIMA HIROJI

YOSHIDA MINORU

SUZUKI MASARU

APPLICANT(s): TORAY IND INC [000315] (A Japanese Company or Corporation),
JP (Japan)

APPL. NO.: 04-093020 [JP 9293020]

FILED: April 13, 1992 (19920413)

INTL CLASS: [5] C08G-063/78; C08G-063/183; C08J-005/18; C08L-067/02

JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds);
42.5 (ELECTRONICS -- Equipment)

JOURNAL: Section: C, Section No. 1163, Vol. 18, No. 75, Pg. 150,
February 08, 1994 (19940208)

ABSTRACT

PURPOSE: To produce a polyester composition which gives a biaxially oriented film excellent in scratch resistance and travelling properties by adding a specific Al compound to the reaction system for producing a polyester before the intrinsic viscosity of the resulting polyester reaches a specified value.

CONSTITUTION: An aluminum compound sol. in water or in a glycol (e.g. aluminum acetate) is added to the reaction system of an aromatic dicarboxylic acid or its ester-forming derivative with a glycol before the intrinsic viscosity of the resulting polyester reaches 0.3 thus giving the polyester containing aluminum-containing internal particles. The particles have each a structure of formula I (wherein n is 1-5; and R is -OH, -OCH₂CH₂OH, a group of formula II (wherein m is 1-50), -OM, etc.) and are contained in the polyester preferably in an amount of 0.1-3wt.%. The Al included in the particle improves the compatibility with the polyester, thus providing a film excellent in surface properties and scratch resistance.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-287064

(43) 公開日 平成5年(1993)11月2日

(51) IntCl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 63/78	NMR	7211-4 J		
63/183	NMZ	7211-4 J		
C 08 J 5/18	CFD	9267-4 F		
// C 08 L 67:02				

審査請求 未請求 請求項の数3(全7頁)

(21) 出願番号 特願平4-93020

(22) 出願日 平成4年(1992)4月13日

(71) 出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72) 発明者 小島 博二
静岡県三島市4845番地(町名, 丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内
(72) 発明者 吉田 実
静岡県三島市4845番地(町名, 丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内
(72) 発明者 鈴木 勝
静岡県三島市4845番地(町名, 丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内

(54) 【発明の名称】 ポリエステル組成物、製造方法およびポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【構成】 アルミニウム系内部粒子を含有してなるポリエステル組成物、製造方法およびそれからなる二軸延伸ポリエステルフィルム。

【効果】 フィルムに成形した場合、繰り返し接触走行させる磁気テープ用途などにおいて、耐スクラッチ性に優れた特徴を有する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム系内部粒子を含有してなるポリエステル組成物。

【請求項2】芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とグリコールとからポリエステルを製造するに際して、ポリエステルの固有粘度が0.3に到達する以前の段階で、水またはグリコールに可溶なアルミニウム化合物を添加することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項3】アルミニウム系内部粒子を含有してなるポリエステル組成物からなるポリエステルフィルム。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフィルムとして成形したときに耐スクラッチ性および走行性が改良された二軸延伸ポリエステルフィルムを製造しうるポリエステル組成物、およびその製造方法とそれからなるポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートで代表されるポリエステルフィルムは、優れた力学特性、耐候性、電気絶縁性、耐薬品性を有するため磁気テープフィルム、コンデンサフィルム、写真フィルムなどに広く利用されている。これらのポリエステルフィルムは、製造工程での工程通過性や高次加工時の取り扱い性、さらには最終製品の滑り性や表面特性を改良するため、ポリエステル中に微粒子を含有させ、フィルム表面に適度な凹凸を形成せしめる方法が通常用いられている。

【0003】このような微粒子含有ポリエステルとして 30 次の2通りがある。

①酸化ケイ素、二酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、クレーなどの不活性無機粒子を含有せしめたポリエステル組成物。

②ポリエステルの合成時に添加したアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物、さらにはリン化合物を構成成分の一部とする析出粒子を、重縮合反応系で生成せしめたポリエステル組成物。

【0004】前記①の組成物において、添加した粒子の微細均一化を果たすには、天然無機粒子の場合、粉碎、分級などの工程を経る必要があったり、また合成無機粒子の場合は、合成時の条件で粒子径にバラツキが生じやすく、分散、分級などを施した後に添加する必要があった。また、このようにして得られた不活性無機粒子を重縮合反応系に添加した場合、粒子同志が凝集しやすく、必ずしも均一な粒子径を得ることが困難であった。さらには、これら不活性無機粒子は基材であるポリエステル

との親和性が好ましくないため、フィルムに成形したときにフィルムから脱離しやすいという重大な問題を有していた。

【0005】一方、前記の②の微粒子を反応系で析出させて得られるポリエステル組成物、例えば特公昭34-5144号公報（アルカリ金属塩）、特公昭40-3291号公報（テレフタル酸金属塩）、特開昭48-61556号公報（リチウム元素を含有）、特開昭51-112860号公報（リチウム元素、カルシウム元素、リン元素を含有）に開示されている析出粒子の構造は基材を構成するポリエステルの構造に近似しているためポリエステルに対して親和性が良いと言う特徴がある。

【0006】しかしながら、これら公知のポリエステル組成物によりなる二軸延伸ポリエステルフィルムは製造工程や加工工程あるいは製品フィルムを磁気テープとして用いる場合の記録の再生時に、フィルムにスリ傷（スクラッチ）がつくことが問題になっており、特に近年磁気テープ用途では高記録密度化や高速走行性の要請が著しく、フィルムの表面凹凸の均一化と合わせて、高速走行させたときのフィルムの耐スクラッチ性の改良が要求されている。しかしながら、従来公知の方法によって得られたポリエステル組成物は、得られるフィルムの高速走行性が不十分であったり、耐スクラッチ性が不満足なものであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はフィルムの走行性が良好で高速走行させても耐スクラッチ性が改良された二軸延伸ポリエステルフィルムを提供しうるポリエステル組成物、製造方法、およびポリエステルフィルムに関する。

【0008】さらに詳しくは、基材ポリエステルとの親和性が良好な内部粒子を含有し、かつフィルムに成形したとき走行性が良好で高速走行させても耐スクラッチ性が改良された二軸延伸ポリエステルフィルムを提供しうるポリエステル組成物、製造方法およびポリエステルフィルムに関する。

【0009】

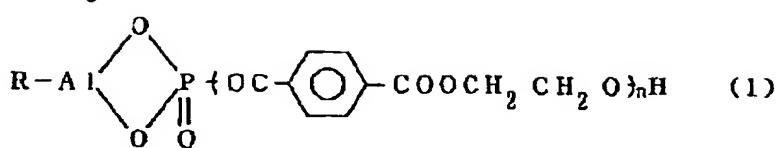
【課題を解決するための手段】前期した本発明の目的はアルミニウム系内部粒子を含有してなるポリエステル組成物によって達成できる。ここで言うアルミニウム系内部粒子とは、アルミニウム元素を含有し、かつポリエステル反応系で合成し析出するポリエステルに不溶な粒子を意味する。具体的には、下記の（1）式の構造をもつものである。

【0010】

【化1】

3

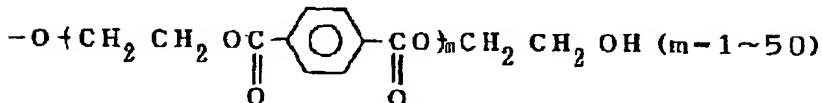
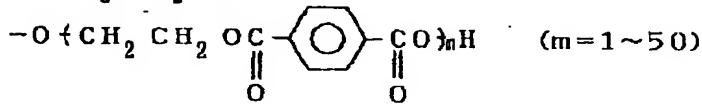
4



但し $n = 1 \sim 5$ で R は次の官能基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を表す

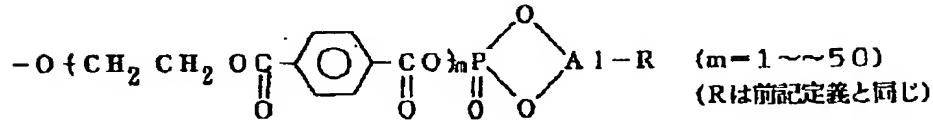
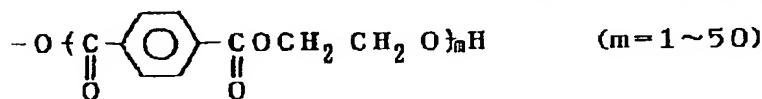
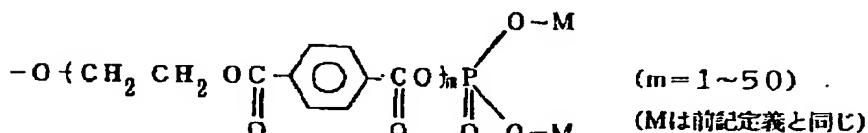
$-OH$

$-OCH_2CH_2OH$



$-OM$

(M はアルカリ金属)



このような内部粒子のポリエステル中の含有量としては 0. 1 ~ 3 重量% が好ましく、また、該内部粒子に含有されるアルミニウム元素は、0. 1 ~ 20 重量% さらに 1 ~ 10 重量% が好ましい。また内部粒子はアルカリ金属、リン金属を含むことがさらに好ましく、さらにアルミニウム元素に対してリン元素を重量比で 0. 5 ~ 5 倍、さらには 1 ~ 3 倍含有させることが好ましい。

【0011】前記した内部粒子は水またはグリコールに可溶なアルミニウム化合物をポリエステル反応系に添加することにより得られる。添加時期は特に限定しないが固有粘度が 0. 3 になる以前に添加するのが好ましい。なお、アルカリ金属化合物を用いる場合は、アルカリ金属化合物添加後に添加するのが好ましい。

【0012】また、このような内部粒子は、例えば特公昭 51-112860 号公報 (o-クロルフェノールにポリエステル組成物を約 100°C で溶解させた溶液をグラスフィルターでろ別し、該ろ液を超遠心分離器を用い分離液の $375 \text{ m}\mu$ での光透過率が一定になるまで遠心分離して粒子を分離し、さらに該遠心分離操作を走査型差動熱量計により前記粒子からポリエステルの融解ピークが検出できなくなるまで繰り返した後 120°C, 16

時間真空乾燥する)などの公知の方法でポリエステル中からとり出すことができる。

【0013】本発明のポリエステル組成物を製造するためには、水、またはグリコールに可溶なアルミニウム化合物を用いる必要があり、このアルミニウム化合物とは水、またはグリコールに添加した時、系に溶解するような化合物のことを言う。さらに詳しくは、水またはグリコールに添加後十分に攪拌した後 24 時間以上放置しても沈殿物がなく、さらに、ろ過しても残留物が残らないような水、またはグリコール可溶性アルミニウム化合物である。具体的には、酢酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ギ酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム等が挙げられるが、中でも酢酸塩であることが好ましい。

【0014】本発明で用いられるアルミニウム化合物はポリエステル反応系に水または、グリコール溶液として添加することが好ましい。

【0015】本発明におけるポリエステルとは、芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体とグリコールとからなるポリエステルであり、該芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体とは、テレフタル

酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸など、およびそのエステル形成性誘導体のことを意味し、該グリコールとはエチレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどのことを意味する。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどを挙げることができる。

【0016】次に本発明のポリエステル製造方法をポリエチレンテレフタレート(PET)を例にとり詳述するが、テレフタル酸とエチレングリコールとからエステル化反応によって得た反応生成物を重縮合せしめる方法(直重法)、およびテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとからエステル交換反応によって得た反応生成物を重縮合せしめる方法(エステル交換法)のいずれによても得ることができる。

【0017】具体的に好ましい製造方法を詳述する。
①直重法の場合、テレフタル酸とエチレングリコールとを240~280℃で触媒の存在下または、無触媒でエステル化反応せしめ、反応率95%以上の反応生成物を得る。しかる後アルカリ金属化合物、アルミニウム化合物、リン化合物を順に添加した後、230~300℃減圧下で重縮合反応を行い、目的とするポリエステル組成物を得る。これらの化合物の添加時期は、同時に添加しても、いずれが先であつてもかまわないが、好ましくはアルカリ金属化合物を添加した後にアルミニウム化合物を添加するのが好ましい。なお前記したアルミニウム化合物は固有粘度が0.3に達する以前に添加するのが好ましい。

【0018】②エステル交換反応法の場合、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとを140~240℃で反応触媒として、アルカリ土類金属化合物、アルカリ金属化合物の存在下、エステル交換反応を行なう。さらにエステル交換反応が実質的に終了した後、再度アルカリ金属化合物を添加することもできる。リン化合物の添加時期はエステル交換反応後に添加されるが、アルカリ金属化合物をエステル交換反応後に添加する場合、その後に添加するのが好ましい。アルミニウム化合物の添加時期は特に規定はないが固有粘度が0.3に達する以前に添加するのが好ましい。上記した反応生成物は230~300℃減圧下で重縮合反応を行ない、ポリエチレンテレフタレートを得る。

【0019】本発明のポリエステル組成物は特に用途は限定されないが、ポリエステルフィルム、特に二軸延伸ポリエステルフィルムに好ましく用いられるものである。例えば290℃で押出機により溶融シートを押し出しキャスティングドラムで急冷し未延伸シートとする。引き続き98℃で縦および横方向に各々3.5倍に延伸し230℃で3秒間熱固定することにより得られる。

【0020】

【実施例】以下、実施例で本発明を詳述する。実施例中 50

の部とは重量部を示す。各特性値の測定は、次の方法に従って行なった。

【0021】(A) ポリマーの固有粘度

o-クロロフェノールを溶媒として、25℃で測定した。

【0022】(B) 平均表面粗さ(Ra)

JIS-B-0601に規定された方法に従って、触針式表面粗さ計を用いて、カットオフ0.08mm、測定長4mmとして測定した。

10 【0023】(C) ポリマーの熱安定性

ポリマーをN₂雰囲気下300℃で60分加熱処理し、処理後の固有粘度を測定し、△IV値で示した。

【0024】(D) スクラッチ性評価

1/2インチにスリットしたテープを高速型テープ走行性試験機を使用して、繰り返し走行させる(走行速度800m/分、走行回数5バス)。このときフィルムに入った傷を顕微鏡を用い、幅方向に任意に10ヶ所観察し、一幅あたりの傷個数を求め、次の4段階で評価し、2級以上を合格とした。

20	全く傷がない	1級
	傷が1~3個	2級
	傷が4~10個	3級
	傷が11個以上	4級

【0025】(E) 摩擦係数

スリップテスタを用いASTM-D-1894B法に従って測定し、静摩擦係数を用いた。数値が小さいほど滑り性が良好であることを示す。

【0026】(F) ポリマー中粒子の分離方法

o-クロロフェノールにポリエステル組成物を約100℃で溶融させた溶液をグラスフィルターでろ過し、該ろ液を超遠心分離機を用い分離溶液の375mμでの光透過率が一定になるまで遠心分離して粒子を分離し、さらに該遠心分離操作を走査型差動熱量計により前記粒子からポリエステルの融解ピークが検出できなくなるまで繰り返した後120℃、16時間真空乾燥した。

【0027】(G) アルミニウム元素定量法

前記した内部粒子の分離方法により得られた内部粒子試料に硫酸を加えて灰化し、ホウ酸と炭酸リチウムを1:1で500mg添加し、750℃5分間で水酸化ナトリウムに融解した後稀塩酸と1:1で溶解し、原子吸光法にて定量した。

【0028】(H) カルシウム元素の定量方法

内部粒子試料を100℃で2時間加熱して灰化した後、塩酸溶液に、溶解し原子吸光法にて定量した。

【0029】(I) リン元素の定量方法

内部粒子試料を硫酸と過塩素酸の存在下で湿式灰化した後、硫酸酸性溶液中にモリブデン酸アンモニウムにより発色させ、845mμの吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線を用いて定量する。

【0030】参考例

1) 酢酸アルミニウム溶液の調整方法

水可溶性酢酸アルミニウム10gを水20gに添加し、十分攪拌する。これを24時間室温にて放置し、ろ過して、残留物がないことを確認した後、これをエチレングコールで5重量%まで稀釈し、これを24時間室温にて放置後、ろ過して残留物のないことを確認した。

【0031】2) 硝酸アルミニウム溶液の調整方法

水可溶性の硝酸アルミニウム10gを水190gに添加し十分に攪拌し、24時間室温にて放置し、ろ過し残留物のないことを確認した。

【0032】3) 酢酸カルシウムの調整方法

グリコール可溶の酢酸カルシウム5gをエチレングリコール95gに添加し、十分攪拌し、24時間室温にて放置し、ろ過しても残留物が残らないことを確認した。

【0033】実施例1

テレフタル酸86部エチレングリコール48部とを常法によってエステル化反応を行なった。該生成物に酢酸リチウム0.22部を加えた後、5分後に235℃で酢酸アルミニウム水溶液を2.4部を加え、さらに三酸化アンチモン0.04部を添加した後、10分後に235℃でトリメチルホスヘート0.18部、亜リン酸0.02部を添加した。その後、重縮合反応槽に移行し常法によって重縮合反応を行い固有粘度0.615($\Delta IV = 0.10$)のポリマーを得た。次いで得られたポリマーを290℃で押出機により溶融シートを押し出しキャスティングドラムで急冷し、未延伸フィルムを得た。引き続き98℃で縦および横方向に各々3.5倍に延伸し230℃で3秒間熱固定し、厚さ15μの二軸延伸フィル

ムを得た。ポリマー特性とフィルム特性は表1に示すとおりRa、耐スクラッチ性の良好な二軸延伸フィルムであった。

【0034】実施例2

テレフタル酸ジメチル100部、エチレングリコール64部、酢酸マンガン0.06部、酢酸リチウム0.02部、三酸化アンチモン0.045部とから常法によってエステル交換反応を行ない、その生成物に再び酢酸リチウム0.15部を添加した後、10分後に230℃で酢酸アルミニウム水溶液4.8部を添加し、さらにその10分後に235℃でトリメチルホスヘート0.11部、亜リン酸0.02部を添加し、実施例1と同様にして厚さ15μの二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムは表1に示すとおり表面特性、耐スクラッチ性等、非常に良好なものであった。

【0035】実施例3~6

酢酸アルミニウム水溶液の添加量を変えた以外は実施例1と同様にしてポリマーを得、その後二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムは、表1に示すとおり表面特性、耐スクラッチ性等、非常に良好なものであった。

【0036】実施例7

酢酸アルミニウム水溶液のかわりに硝酸アルミニウム水溶液を添加する以外は、実施例2と同様にしてポリマーを得、その後二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムは表1に示すとおり、表面特性、熱安定性、耐スクラッチ性等良好なものであった。

【0037】

【表1】

表1

内部位置 含有量 (重量%)	固有粘度 ΔIV	ポリマー特性			フィルム特性		
		内部位置中の元素含有量 (重量%)	アルミニウム元素	リン元素	Ra (μ)	耐スクラッチ 性 (級)	摩擦係数
実施例1 0.51	0.615	0.10	5.5	6.0	0.020	1	0.8
実施例2 0.80	0.610	0.12	7.2	7.5	0.022	1	0.8
実施例3 0.38	0.620	0.11	3.9	4.1	0.019	1	0.9
実施例4 0.77	0.602	0.12	6.8	7.0	0.020	1	0.8
実施例5 0.21	0.564	0.15	0.8	0.9	0.018	2	1.0
実施例6 1.32	0.628	0.16	13.4	13.7	0.023	2	1.1
実施例7 0.50	0.602	0.14	5.9	6.1	0.021	1	1.0

比較実施例1

酢酸アルミニウム水溶液の代わりに酢酸カルシウムのグリコール溶液を使用する以外は実施例1と同様にしてポリマーを得た。その後、二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムは表2に示すとおり、耐スクラッチ性において不十分なものであった。

【0038】比較実施例2

酢酸アルミニウム水溶液の代わりに酢酸カルシウムのグリコール溶液を使用する以外は実施例2と同様にしてポリマーを得た。その後、二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムは表2に示すとおり、耐スクラッチ性において不十分なものであった。

【0039】比較実施例3

酢酸カルシウムのグリコール溶液の添加量を変える以外は比較実施例2と同様にしてポリマを得、その後二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムは表2に示すとおり、耐スクラッチ性において不十分なものであった。

【0040】
【表2】

表2

内部粒子 含有量 (重量%)	ボリマー特性				フィルム特性		
	固有粘度	△IV	内部粒子中の元素含有量(重量%)		R _a (μ)	耐スクラッチ 性(級)	摩擦係数
			カルシウム元素	リン元素			
比較実施例1	0.53	0.612	0.17	8.2	8.0	0.22	3 1.2
比較実施例2	0.55	0.618	0.18	10.3	9.9	0.20	3 1.3
比較実施例3	0.53	0.613	0.17	7.7	7.3	0.24	3 1.3

10

20

30

【0041】

【発明の効果】本発明により得られるポリエスチル組成物は、内部粒子中にアルミニウム元素を含有させることにより、ポリエスチルとの親和性を向上させ、さらには、フィルムに成形した時の表面特性、耐スクラッチ性が非常に優れており繰り返し接触走行させる磁気テープ用フィルム等に対して有効である。